

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 40 39 875 A 1

21 Aktenzeichen: P 40 39 875.7  
22 Anmeldetag: 13. 12. 90  
43 Offenlegungstag: 20. 6. 91

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**A 01 N 59/26**  
A 01 N 57/12  
A 01 N 25/14  
// A 01 N 25/30 (A 01 N  
59/26, 47:14) A 01 N  
59:20, 47:04, 37:32,  
43:32, 47:34, 43:647,  
43:54, B 01 F 17/52,  
17/50, 17/12, 17/14,  
17/34, B 01 J 2/20

DE 40 39 875 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31  
14.12.89 FR 89 16851

71 Anmelder:  
Rhône-Poulenc Agrochimie, Lyon, FR

74 Vertreter:  
Wuesthoff, F., Dr.-Ing.; Frhr. von Pechmann, E.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Behrens, D., Dr.-Ing.; Goetz,  
R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Hellfeld von, A.,  
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Brandes, J., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte; Würtenberger, G.,  
Rechtsanw., 8000 München

72 Erfinder:  
Hytte, Jean-Michel, Lyon, FR; Segaud, Christian,  
Genas, FR

54 Konzentrierte fungizide Mittel

57 Es werden konzentrierte fungizide Mittel in Form eines  
Granulates beschrieben, das  
5 bis 95% Wirkstoff vom Typ Phosphit in fester oder  
verfestigter Form,  
0,1 bis 8% eines Netzmittels,  
0,3 bis 15% eines Dispergiermittels,  
0 bis 50% eines Trägers  
enthält, dessen Teilchen eine Größe von 0,1 bis 10 mm  
aufweisen, sowie Verfahren zur Herstellung dieses Granula-  
tes und seine Verwendung zur Behandlung von Pilzkrankhei-  
ten von Pflanzen.

BEST AVAILABLE COPY

DE 40 39 875 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue verbesserte Formulierungen von Verbindungen mit fungizider Wirkung und insbesondere auf der Basis von Verbindungen vom Phosphittyp sowie die Verwendung dieser Formulierungen für die fungizide Behandlung von Pflanzen.

Es sind zahlreiche Verbindungen vom Phosphittyp bekannt, die zur Bekämpfung der Pilzkrankheiten von Pflanzen geeignet sind. Derartige Verbindungen umfassen sowohl die Phosphorige Säure als auch ihre Salze und ihre Alkylderivate, und sie werden beispielsweise in den Patentschriften US-A-40 75 324, US-A-41 19 724, US-A-41 39 616 und anderen beschrieben.

Im besonderen kann man als Verbindungen vom Phosphittyp, die zur Bekämpfung des Pilzbefalls von Pflanzen brauchbar sind, außer der Phosphorigen Säure selbst noch die C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Alkylphosphorigen Säuren und ihre Alkali- und/oder Erdalkali- und/oder Aluminiumsalze nennen.

Obwohl der Einsatz derartiger Verbindungen seit vielen Jahren praktiziert wird, treten für die Benutzer regelmäßig verschiedene technische Schwierigkeiten auf.

Ein Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Mitteln oder Formulierungen mit verbesserten Eigenschaften. Ein besonderes Ziel der Erfindung ist daher die Bereitstellung von Mitteln oder Formulierungen, die nur wenig oder gar keine Stäube bilden bzw. entwickeln. Selbst wenn der Wirkstoff nur wenig toxisch ist, wie im Falle der Verbindungen vom Phosphittyp, sind die Stäube eine Quelle der Verschmutzung der Umgebung bzw. der Umwelt sowohl bei der Herstellung der agrochemischen Formulierungen als auch bei ihrer Handhabung, ihrem Transport, ihrer Lagerung oder ihrem Einsatz durch den Landwirt.

Ein anderes Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Mitteln oder Formulierungen, die leicht dosiert werden können. Die Spritzpulver nämlich und vor allem die mikrofeinen Spritzpulver neigen dazu, beträchtliche Unterschiede in ihren Schüttdichten, je nach dem Rütteln, aufzuweisen, was zu erheblichen Schwierigkeiten führt, wenn man die Produkte durch Messung ihres Volumens dosieren will.

Ein anderes Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Mitteln oder Formulierungen ohne Einsatz von organischem Lösungsmittel, was ebenfalls von Vorteil ist im Hinblick auf Gefährdungen und Umwelt.

Ein anderes Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Mitteln oder Formulierungen, die praktisch einen reell hohen Anteil an Wirkstoff enthalten können. Noch ein anderes Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Mitteln oder Formulierungen, die einen in Wasser abbaubaren Wirkstoff enthalten können, was bei anderen Arten von Mitteln, wie den Suspensionskonzentraten, nicht möglich ist.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Mitteln oder Formulierungen, die sich leicht handhaben lassen, die leicht wie eine Flüssigkeit fließen, die mit Bezug auf das Volumen leicht dosiert werden können und die keine oder praktisch keine Rückstände in der nach dem Gebrauch geleerten Verpackung hinterlassen.

Noch ein anderes Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Mitteln oder Formulierungen, die für Fungizide vom Phosphittyp geeignet sind, die hygroskopisch und/oder in Wasser löslich sind. Unter diesen Verbindungen kann man vor allem die rein anorganischen Verbindungen vom Phosphittyp nennen, d. h. die Phosphorige Säure und ihre Salze, insbesondere ihre Alkalisalze. Die Alkylphosphit-Derivate von Alkalimetallen weisen Probleme vom gleichen Typ aufgrund ihrer Hygroskopizität auf. Spritzpulver lassen sich mit derartigen Verbindungen sehr schwierig herstellen, eben wegen dieser Hygroskopizität, die dazu führt, daß sich die festen Teilchen des Fungizids untereinander zusammenballen und sogar unter der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit in eine mehr oder weniger schmierige Flüssigkeit umwandeln. Diese Erscheinungen bewirken, wenn man Spritzpulver herstellen möchte, Klumpenbildung mit in jeder Hinsicht ärgerlichen Konsequenzen: für den Hersteller führt die Klumpenbildung zur Verkrustung der Apparaturen, sogar zur Verstopfung, zur Behinderung, zur Blockierung der Apparaturen. Für den Landwirt führt die Klumpenbildung dazu, daß die Produkte nicht homogen verteilt werden können, daß die Spritzvorrichtungen verstopfen, daß sich die Spritzpulver schlecht in Wasser lösen, wobei diese schlechte Auflösung zu einer schlechten Homogenität der gebildeten Spritzbrühen führt, was ebenfalls ärgerlich ist, weil hierdurch verhindert wird, die Produkte in homogener und konstanter Konzentration zu verteilen bzw. auszubringen.

Außer zur Verklumpung führt die Neigung zur Agglomeration der festen Teilchen auch zu einem Rüttel- bzw. Verdichtungseffekt, der die Produkte für die Lagerung ungeeignet macht.

Man könnte im Hinblick auf diese Probleme, die auf die hohe Hygroskopizität der Verbindungen vom Phosphittyp zurückzuführen sind, daran denken, daß es genügen würde, diese Verbindungen in Form von wäßrigen Lösungen oder Suspensionen einzusetzen; aber dies ist kaum möglich, weil diese Verbindungen häufig mit dem Ziel, ihr Aktivitätsspektrum zu verbreitern, nicht alleine, sondern in Kombination mit anderen Wirkstoffen eingesetzt werden.

Weitere Ziele der Erfindung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Ziele mit Hilfe der erfindungsgemäßen Mittel ganz oder teilweise erreichen kann.

In der vorliegenden Beschreibung sind alle Prozentangaben Gewichtsprozente, wenn nicht anders angegeben. Weiterhin wird der Begriff "grenzflächenaktives Mittel" verwendet, um die im Englischen unter dem Begriff "surfactants" bekannten Verbindungen zu bezeichnen.

Außerdem werden nachfolgend folgende Definitionen für die Begriffe "Zeit der Benetzbarkeit", "Grad der Dispergierbarkeit" und "Grad der Suspendierbarkeit" verwendet:

Die Zeit der Benetzbarkeit wird gemäß der Arbeitsweise MT 53.3.1, beschrieben in CIPAC HANDBOOK, Bd. 1, S. 966 - 967, herausgegeben von G. R. Raw, 1970, gemessen. Die Messung besteht im wesentlichen darin, daß die Zeit der Benetzung von 5 g Granulat, ausgeschüttet auf 100 ml Wasser, gemessen wird.

Der Grad der Dispergierbarkeit wird gemäß folgender Arbeitsweise bestimmt: Man gießt 10 g Granulat in ein

250 ml Probeglas, das 250 ml hartes Wasser, wie in der Methode 18.1.4, beschrieben in CIPAC HANDBOOK, Bd. 1, S. 875–878, definiert, enthält. Man schwenkt bzw. dreht das Probeglas und seinen Inhalt 10mal um und gießt dann den Inhalt auf ein Sieb mit Maschenweite 160 µm; man trocknet und wiegt den Rückstand. Der Grad der Dispergierbarkeit wird dann angegeben als Prozentsatz Granulat, das durch das Sieb hindurchgeht.

Der Grad der Suspendierbarkeit wird entsprechend der Arbeitsweise MT 15.1 Anm.4, beschrieben in CIPAC HANDBOOK, Bd. 1, S. 861–865, gemessen. Die Messung besteht darin, daß man 2,5 g Granulat in ein 250 ml Probeglas, das 250 ml hartes Wasser enthält, einbringt, daß man das Probeglas und seinen Inhalt 30mal umdreht bzw. schwenkt, daß man es 30 Minuten lang ruhen läßt und dann die Masse des in den unteren 25 ml des Probeglasses (10% des Volumen des Probeglasses) enthaltenen Materials mißt. Der Grad der Suspendierbarkeit wird dann durch den Prozentsatz Material angegeben, das in den oberen 90% des Probeglasses in Suspension verbleibt.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als Granulat vorliegen, das enthält: 5 bis 95% Wirkstoff vom Typ Phosphit in fester oder verfestigter Form. Unter verfestigter Form versteht man, daß, wenn der Wirkstoff im reinen Zustand flüssig ist, er absorbiert oder adsorbiert auf einem festen Träger, beispielsweise wie nachfolgend definiert, insbesondere auf Kieselsäure oder Diatomeenerde, verwendet wird. 0,1 bis 8%, vorzugsweise 0,5 bis 5%, eines Netzmittels; 0,3 bis 15%, vorzugsweise 2 bis 8%, eines Dispergiermittels; 0 bis 50% Träger oder Füllstoff, wobei das Granulat eine Korngröße im Bereich von 0,1 bis 10 mm, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 4 mm aufweist.

Als Netzmittel wird hier eine Verbindung bezeichnet, die dem Granulat bzw. dem einzelnen Korn ermöglicht, schnell in Wasser einzudringen, genauer eine Verbindung, die, wenn man sie innig in Anteilen von 1% mit Kaolin oder Atrazin vermischt, wobei diese Träger (Atrazin oder Kaolin) eine Korngrößenverteilung von 5 bis 50 µm aufweisen, ein Gemisch mit einer Zeit der Benetzbarkeit von weniger als 2 Minuten ergibt. Der Test wird üblicherweise mit Kaolin durchgeführt, wenn das Netzmittel in der Lage ist, einen hydrophilen Feststoff zu benetzen. Andererseits wird der Test mit Atrazin durchgeführt, wenn das Netzmittel in der Lage ist, einen hydrophoben Feststoff zu benetzen. Dieses Netzmittel kann ein ionisches oder ein nichtionisches Mittel oder ein Gemisch derartiger grenzflächenaktiver Mittel sein.

Als Verbindungen, die als Netzmittel brauchbar sind, kann man beispielsweise Salze vom Alkylarylsulfonatyp nennen, vor allem die Alkali-alkylnaphthalinsulfonate, die Salze von Polycarbonsäuren, Polykondensate von Ethylenoxid mit Fettalkoholen oder Fettsäuren oder Fettaminen, substituierte Phenole (vor allem Alkylphenole oder Arylphenole) und Salze von Sulfobernsteinsäureestern.

Unter Dispergiermittel versteht man eine Verbindung, die sicherstellt, daß die Teilchen in der Spritzbrühe suspendiert bleiben und die den schnellen Zerfall des Granulats bzw. des einzelnen Kornes im Wasser ermöglicht. Im einzelnen wird als Dispergiermittel eine Verbindung bezeichnet, die beim innigen Vermischen in Mengenteilen von 5% mit Kaolin oder Atrazin, wobei diese Träger (Atrazin oder Kaolin) eine Korngrößenverteilung im Bereich von 5 bis 50 µm aufweisen, ein Gemisch mit einem Grad der Suspendierbarkeit über 70% ergibt. Der Test wird üblicherweise mit Kaolin ausgeführt, wenn das Dispergiermittel in der Lage ist, einen hydrophilen Feststoff zu dispergieren. Andererseits wird der Test mit Atrazin ausgeführt, wenn das Dispergiermittel in der Lage ist, einen hydrophoben Feststoff zu dispergieren. Das Dispergiermittel kann ein ionisches oder ein nichtionisches Mittel oder ein Gemisch aus derartigen grenzflächenaktiven Stoffen sein.

Als Verbindungen, die als Dispergiermittel brauchbar sind, kann man beispielsweise Polymere vom Typ Arylsulfonat nennen, insbesondere die Alkali-polynaphthalinsulfonate, die durch Kondensation von gegebenenfalls Alkyl-substituierten Arylsulfonaten mit Formaldehyd erhalten werden, die Lignosulfonate, die Polyphenylsulfonate, Salze von Polyacrylsäuren, Salze von Lignosulfonsäuren, Salze von Phenolsulfonsäuren oder von Naphthalinsulfonsäuren, Taurinderivate (vor allem Alkyltaurate), Phosphorsäureester von polyoxyethylierten Alkoholen oder Phenolen, Ester aus Fettsäuren und Polyolen, Derivate mit funktionellen Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphatgruppen der vorgenannten Verbindungen.

Als "Träger" wird in dieser Beschreibung ein festes organisches oder anorganisches, natürliches oder synthetisches Material bezeichnet, mit dem der Wirkstoff kombiniert werden kann, um sein Aufbringen auf die Pflanze oder auf den Boden zu erleichtern. Dieser Träger ist somit allgemein inert und landwirtschaftlich annehmbar, vor allem auf der behandelten Pflanze. Der Träger kann beispielsweise ausgewählt werden unter Ton, Diatomeenerde, natürliche oder synthetische Silicate, Kieselsäure, Harze, Wachse, feste Düngemittel, lösliche oder nicht lösliche Mineralsalze, organische Derivate und Polysaccharidverbindungen wie Stärke, Cellulose, Zucker und Lactose.

Unter den brauchbaren Trägern bevorzugt man die hydrophilen Träger mit einer den Zerfall fördernden Wirkung, d. h. die das Aufplatzen des Granulats gemäß der Erfindung in Gegenwart von Wasser erleichtern. Als Verbindungen dieser Art kann man Bentonite (natürliche oder aktivierte), Stärke und ihre Derivate (vor allem Alkylstärken und Carboxyalkylstärken), Cellulosen (vor allem mikrokristalline Cellulose) und Cellulosederivate (vor allem Carboxyalkylcellulose), Alginate, lösliche Mineralsalze und vernetztes Polyvinylpyrrolidon nennen.

Außer den vorgenannten fungiziden Verbindungen vom Phosphittyp enthalten die erfindungsgemäßen Mittel vorteilhafterweise mindestens eine zweite fungizide Verbindung (gegebenenfalls drei oder sogar mehr), die sich von der ersten unterscheidet und zum Ziel hat, das Spektrum der ersten Verbindung zu erweitern. Als zweites Fungizid können die Kontaktfungizide genannt werden, d. h. Verbindungen, die durch Kontakt mit den Pflanzen wirken, vor allem die festen und im reinen Zustand wasserunlöslichen Kontaktfungizide. Als Verbindungen dieses Typs können die Dithiocarbamate wie Maneb, Zineb, Thiram (oder Thiuram) und Mancozeb, die landwirtschaftlich aktiven Kupferverbindungen, Chlorthalonil, Captafol, Captan, Folpel und Dithianon genannt werden. Man kann weiterhin als zweites Fungizid Cymoxanil oder Fenarimol oder ein Fungizid vom Typ Triazol oder Acylalanin verwenden.

Dieser zweite fungizide Wirkstoff ist in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge von 0,1 bis 95%, vorzugsweise von 10 bis 50%, enthalten (wobei die Prozentangaben auf das gesamte granulierten Mittel gemäß der Erfindung bezogen sind). Die erste fungizide Verbindung gemäß der Erfindung ist dann vorzugsweise in einer Menge von 20 bis 60% enthalten.

Zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel 0 bis 30% geeignete Zusätze enthalten wie Antischaummittel, Komplexbildende Mittel, Stabilisatoren, Penetrationsmittel, Haftmittel, Mittel zur Verhinderung der Klumpenbildung und Farbstoffe sowie andere.

Zusätzlich zu den vorstehend genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Verbindungen enthalten, vor allem Verbindungen, die mehr spezifisch eine Bindewirkung ausüben, d. h. eine Verbindung vom polymeren Typ, die zum Zusammenhalt und zum Einsatz des Granulats bzw. der Körner beiträgt. Diese Verbindungen mit Bindewirkung können Verbindungen sein, die sich von den zuvor genannten unterscheiden, oder sie können diese gleichen Verbindungen sein, wenn diese in der Lage sind, eine Doppelwirkung auszuüben. Als Verbindungen oder Mittel dieser Art verwendet man bevorzugt Verbindungen wie Gummen, vor allem Gummi Arabicum, Klebstoffe, vor allem Dextrin, Zucker, vor allem Glucose und Lactose, Cellulosederivate, vor allem Alkylcellulose und Carboxyalkylcellulose, Stärke, Polymere, vor allem Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Polyethylenglykol, Polyacrylat, Polyvinylacetate, lösliche Wachse und Alkalisilikate.

Das Bindemittel und das Mittel bzw. der Träger mit Zerfalls- bzw. Sprengeneigenschaften üben keine gegensätzlichen Wirkungen aus, soweit die Wirkung als Bindemittel in festem Zustand eintritt, um die verschiedenen festen Teilchen der erfindungsgemäßen Mittel miteinander zu verbinden und die Wirkung als Sprengmittel im flüssigen Zustand eintritt, wenn die erfindungsgemäßen Mittel in Wasser dispergiert sind.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Mittel alle festen oder flüssigen Zusätze enthalten, die den üblichen Arbeitsweisen bzw. Techniken beim Formulieren entsprechen.

Unter all den Bestandteilen der erfindungsgemäßen Granulate werden weiterhin vorzugsweise diejenigen ausgewählt, die aufgrund ihrer Beschaffenheit und ihrer Dosis in den erfindungsgemäßen Mitteln Granulate ergeben mit:

- einer Zeit der Benetzbarkeit von weniger als 5 min, vorzugsweise von weniger als 2 min, (wobei diese Zeit der Benetzbarkeit wie oben angegeben bestimmt wird, jedoch durch direkte Messung, ohne vorausgehendes Vermischen mit Kaolin oder Atrazin),
- einem Grad der Dispergierbarkeit von mehr als 85%, vorzugsweise von mehr als 92%, (wobei dieser Grad der Dispergierbarkeit wie zuvor angegeben bestimmt wird, jedoch mittels direkter Messung, ohne Vermischen zuvor mit Kaolin oder mit Atrazin),
- einem Grad der Suspendierbarkeit von mehr als 50%, vorzugsweise von mehr als 70%, (wobei dieser Grad der Suspendierbarkeit wie zuvor angegeben bestimmt wird, jedoch mittels direkter Messung, ohne Vermischen zuvor mit Kaolin oder mit Atrazin).

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Granulate erfolgt allgemein ausgehend von Spritzpulvern, die die gleiche chemische Zusammensetzung aufweisen wie die erfindungsgemäßen Granulate bzw. Granulen; dann werden diese Spritzpulver befeuchtet, geformt und schließlich getrocknet.

Um die Spritzpulver gemäß der Erfindung zu erhalten, wird/werden der/die Wirkstoff/e in geeigneten Mischern innig mit den zusätzlichen Stoffen, gegebenenfalls imprägniert auf dem porösen Füllstoff, vermischt, und das Ganze wird in Mühlen oder anderen geeigneten Zerkleinerungsmaschinen vermahlen.

Gemäß einer ersten Ausführungsform der Herstellung von Granulaten nach der Erfindung werden die Spritzpulver durch direkte Zugabe von flüssigem Wasser (1 bis 20% Wasser, vorzugsweise 10 bis 18% Wasser) angefeuchtet; dann wird dieses angefeuchtete Pulver, das die Konsistenz einer Paste hat, durch ein Gitter oder eine perforierte Platte extrudiert, so daß man ein Extrudat in Form von zahlreichen länglichen Zylindern erhält, die man manchmal als Strangpreßlinge bzw. Würste oder sogar Spaghetti bezeichnet; diese werden dann der Länge nach gebrochen, so daß zahlreiche kleine kurze Zylinder entstehen, die das erfindungsgemäße Granulat ausmachen. Da diese feucht sind, genügt es dann sie zu trocknen (beispielsweise bei über 80°C, vorzugsweise bei 100°C, in belüfteter Atmosphäre), um das eigentliche Granulat nach der Erfindung zu erhalten, das in den Handel gebracht werden kann.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform der Herstellung von erfindungsgemäßen Granulat werden die Spritzpulver durch Besprühen mit Wasser angefeuchtet (5 bis 35% Wasser, vorzugsweise 20 bis 30%), und zwar in einem mit dem Spritzpulver erzeugten Fließbett bzw. einer Wirbelschicht. Diese Maßnahme führt direkt zur Bildung von feuchtem Granulat, das dann nur noch getrocknet zu werden braucht, um das erfindungsgemäße Granulat-Endprodukt zu erhalten, das in den Handel gebracht werden kann.

Gemäß einer dritten Ausführungsform der Herstellung von erfindungsgemäßen Granulat werden die Spritzpulver durch direktes Besprühen mit flüssigem Wasser (1 bis 20% Wasser, vorzugsweise 10 bis 18% Wasser) des Spritzpulsers hergestellt, das sich auf einer geneigten und sich drehenden Platte befindet. Die Tatsache, daß sich diese Platte dreht, erlaubt sehr gut, daß die Pulverkörner voneinander getrennt bleiben. Das Besprühen dieser Körner in Bewegung mit Wasser führt auch zur Bildung von feuchtem Granulat, das dann nur getrocknet zu werden braucht (beispielsweise bei mehr als 80°C, vorzugsweise bei 100°C, in belüfteter Atmosphäre), um das erfindungsgemäße Granulat-Endprodukt zu erhalten, das dann vertrieben werden kann.

Gemäß einer vierten Ausführungsform der Herstellung des erfindungsgemäßen Granulats (als Zerstäubung bezeichnet) wird eine konzentrierte Suspension ausgehend von Spritzpulver hergestellt durch direkte Zugabe von flüssigem Wasser (20 bis 70% Wasser, vorzugsweise 30 bis 50% Wasser). Diese Suspension wird dann in einem Heißluft-Trockner (Zerstäuber) versprüht und hierdurch ein feines und trockenes Granulat erhalten durch schnelles Verdampfen des in den Tröpfchen der Suspension enthaltenen Wassers; die Lufttemperatur für

das Trocknen beträgt allgemein 120 bis 300°C, vorzugsweise 150 bis 250°C.

Bei allen vier Ausführungsformen sind die prozentualen Mengen Wasser auf das Trockengewicht bzw. die Feststoffe bezogen.

Die "dispergierbaren" Granulate bzw. Körnchen werden im Englischen mit "water dispersible granules, (WG)" bezeichnet; es handelt sich genauer gesagt um in Wasser leicht dispergierbare Körner bzw. Granulate. 5

Die erfindungsgemäßen Granulate sind somit konzentrierte Mittel, dazu bestimmt, daß sie von den Landwirten in Behältern, die Wasser enthalten, verdünnt werden, so daß man diese verdünnten Spritzbrühen ausbringen kann. Diese verdünnten Spritzbrühen werden üblicherweise in Aufwandmengen von 50 bis 1000 l/ha, vorzugsweise von 100 bis 500 l/ha, ausgebracht, wobei die Aufwandmenge für den Wirkstoff als solchen 0,4 bis 2 kg/ha beträgt. 10

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der konzentrierten Granulate in Form einer verdünnten Spritzbrühe zum Behandeln von Pflanzen gegen Pilzkrankheiten bzw. Pilzbefall.

In den folgenden Beispielen, die keinerlei Einschränkung darstellen, wird die Erfindung erläutert und gezeigt, wie sie ausgeführt werden kann. Die eingesetzten Wirkstoffe sind "technische" Wirkstoffe, wie man sie unmittelbar aus der Fabrikation erhalten kann. Die Teile sind Gewichtsteile. 15

#### Beispiele 1 bis 6

Es wurden innige Gemische der folgenden verschiedenen Gemische bzw. Zusammensetzungen hergestellt: 20

##### 1. Gemisch:

K <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	500 Teile	
Folpel	222 Teile	
Kondensationsprodukt aus Maleinsäureanhydrid und Isobutylen in Form des Kaliumsalzes (Netzmittel)	30 Teile	25
Natrium-polyphenylsulfonsulfonat (Dispergiermittel)	60 Teile	
Kaolin	188 Teile	
		30

##### 2. Gemisch:

K <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	335 Teile	
Kupferoxychlorid	439 Teile	35
Natrium-alkylnaphthalinsulfonat (Netzmittel)	30 Teile	
Polykondensat aus Natrium-alkylnaphthalinsulfonat und Formol (Dispergiermittel)	60 Teile	
Kaolin	136 Teile	
		40

##### 3. Gemisch:

K <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	470 Teile	
Mancozeb	412 Teile	45
Cymoxanil	31 Teile	
Natrium-alkylnaphthalinsulfonat (Netzmittel)	30 Teile	
Polykondensat aus Natrium-alkylnaphthalinsulfonat und Formol (Dispergiermittel)	57 Teile	
		50

##### 4. Gemisch:

K <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	375 Teile	
Chlorthalonil	191 Teile	
Natrium-alkylnaphthalinsulfonat (Netzmittel)	30 Teile	55
Polykondensat aus Natrium-alkylnaphthalinsulfonat und Formol (Dispergiermittel)	60 Teile	
Kaolin	344 Teile	
		60

65

## 5. Gemisch:

$\text{Al}[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{PH}(0)\text{O}^-]_3$	800 Teile
decaethoxyliertes Nonylphenol (Netzmittel)	20 Teile
Polykondensat aus Natrium-alkylnaphthalinsulfonat und Formol (Dispergiermittel)	35 Teile
tetrakontaethoxyliertes Nonylphenol (Bindemittel)	25 Teile
Alkylpolysiloxan (Schaumbrecher)	5 Teile
Bentonit (Träger mit Sprengeigenschaften)	40 Teile
Kaolin (Träger)	75 Teile

## 6. Gemisch:

$\text{Al}[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{PH}(0)\text{O}^-]_3$	500 Teile
Folpel	250 Teile
Cymoxanil	40 Teile
Natrium-alkylnaphthalinsulfonat (Netzmittel)	20 Teile
tetracontaethoxyliertes Tris(phenylethyl)phenol (Dispergiermittel)	50 Teile
Tridecylalkohol (Schaumbrecher)	5 Teile
Natriumlignosulfonat (Dispergiermittel und Bindemittel)	135 Teile

Das innige Gemisch der Komponenten dieser verschiedenen Gemische wurde mit Hilfe einer Hammer-Mühle erhalten, die ein Netz mit Maschenweite 0,5 mm enthielt, um die Klumpen zu zerbrechen. Man erhielt auf diese Weise ein Spritzpulver, das Teilchen in einer Größe von 5 bis 50  $\mu\text{m}$  enthielt.

Das erste dieser Gemische wurde mit Hilfe der nachfolgend beschriebenen Extrusionstechnik zu einem Granulat verformt. 500 g Spritzpulver wurden mit 15% Wasser in einem Schlag-Mischer während etwa 2 min angefeuchtet. Das Pulver wurde dann kontinuierlich extrudiert mit Hilfe einer Strangpresse mit perforierter Walze (Durchmesser der Öffnungen: 1,5 mm). Das so erhaltene feuchte Granulat wurde in einer Wirbelschicht getrocknet, in der die Temperatur der eintretenden Luft 100°C betrug; dann wurde gesiebt, so daß man Granulen mit Korngröße 0,5 bis 1,6 mm, im Mittel etwa 1,5 mm, erhielt.

Die Gemische 2, 3 und 4 wurden mit Hilfe der ebenfalls oben beschriebenen Arbeitsweise in der Wirbelschicht in Granulate überführt. Jeweils 500 g homogenisiertes Spritzpulver wurden in einer Granulator-Wirbelschicht verwirbelt. Die Agglomerierung wurde durch Zerstäuben von 25% Wasser auf dem Pulverbett bei Raumtemperatur bewirkt. Das entstandene Granulat wurde dann getrocknet, indem man die Temperatur der eintretenden Luft auf 100°C erhöhte; dann wurde wie zuvor gesiebt und man erhielt Granulen von vergleichbarer Größe.

Die Gemische 5 und 6 wurden mit Hilfe der ebenfalls oben beschriebenen Arbeitsweise der Zerstäubung in Granulate überführt. Jeweils 600 g Spritzpulver wurden in 400 g Wasser so dispergiert, daß man eine Suspension erhielt, die in einem Zerstäuber mit Düse, bei dem die Lufttemperatur beim Eintritt 180°C und die Lufttemperatur beim Austritt 90°C betrug, zerstäubt wurde. Man erhielt Granulen in einer Größe von 0,1 bis 0,4 mm.

Mit Hilfe dieser verschiedenen Verfahren erhielt man Granulate, für die die Zeit der Benetzbarkeit ("TM"), der Grad der Dispergierbarkeit ("TD") und der Grad der Suspendierbarkeit ("TS") bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Außerdem wurden diese Granulate einen Monat lang bei 50°C gehalten: Sie behielten ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften bei.

Granulat	1	2	3	4	5	6
TM	5	20	30	20	5	90
TD	92	100	94	100	99	100
TS	86	58	85	90	98	97

Die oben beschriebenen Granulate wurden mit Wasser im Verhältnis 1 kg Granulat auf 100 l Wasser vermischt. Man erhielt auf diese Weise verdünnte Spritzbrühen, die in Aufwandmengen von 300 l/ha auf von Mehltau befallene Reben aufgebracht wurden. Man erzielte eine ausgezeichnete fungizide Aktivität.

## Patentansprüche

1. Konzentrierte fungizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Granulat vorliegen, welches 5 bis 95% Wirkstoff vom Typ Phosphit in fester oder verfestigter Form,

0,1 bis 8% Netzmittel,  
0,3 bis 15% Dispergiermittel und  
0 bis 50% Träger enthält

und die Teilchengröße 0,1 bis 10 mm beträgt.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 bis 5% Netzmittel und/oder 2 bis 8%

Dispergiermittel enthalten und/oder die Teilchengröße 0,2 bis 4 mm beträgt.

3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff vom Typ Phosphit hygroskopisch und/oder wasserlöslich ist.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff vom Typ Phosphit Phosphorige Säure oder eines ihrer Salze oder ein Salz eines ihrer Alkylderivate ist.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff vom Typ Phosphit Phosphorige Säure oder eines ihrer Alkalisalze ist.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen weiteren festen Wirkstoff vom Typ Kontaktfungizid enthalten.

7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Dithiocarbamaten, Maneb, Zineb, Thiram, Mancozeb, den in der Landwirtschaft aktiven Kupferverbindungen, Chlorthalonil, Captafol, Captan, Fopel, Dithianon, Cymoxanil oder Fenarimol oder ein Fungizid vom Typ Triazol oder Acylalanin, enthalten.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 95%, vorzugsweise 10 bis 50%, des oder der Kontaktfungizide enthalten, die nicht zum Typ Phosphit gehören, wobei die erste fungizide Verbindung vom Typ Phosphit dann in einer Menge von 20 bis 60% vorhanden ist.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Netzmittel enthalten, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Salzen vom Typ Alkylarylsulfonat, insbesondere Alkali-alkylnaphthalinsulfonate, Salze von Polycarbonsäuren, Polykondensationsprodukte aus Ethylenoxid und Fettalkoholen oder Fettsäuren oder Fettaminen, substituierte Phenole (insbesondere Alkylphenole oder Arylphenole) und Salze von Sulfobernsteinsäureestern.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Dispergiermittel ein Polymer vom Typ Arylsulfonat, insbesondere ein Alkali-polynaphthalinsulfonat, erhalten durch Kondensation eines gegebenenfalls Alkyl-substituiereten Arylsulfonats mit Formaldehyd, ein Lignosulfonat, ein Polyphenylsulfonat, ein Polyacrylsäuresalz, ein Lignosulfonsäuresalz, ein Phenolsulfonsäure- oder Naphthalinsulfonsäuresalz, ein Taurinderivat, ein Alkyltaurat, einen Ester aus Phosphorsäure und polyoxyethyliertem Alkohol oder Phenol, einen Ester einer Fettsäure und eines Polyols oder ein Derivat mit funktionellen Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphatgruppen der genannten Verbindungen enthalten.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0 bis 30% Zusätze wie Schaumbrecher, Komplexbildner, Stabilisatoren, Penetrationsmittel, Haftmittel, Mittel zur Verhinderung der Klumpenbildung und Farbstoffe enthalten.

12. Mittel nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Zeit der Benetzbarkeit von weniger als 5 min, vorzugsweise von weniger als 2 min, einen Grad der Dispergierbarkeit von mehr als 85%, vorzugsweise über 92% und einen Grad der Suspendierbarkeit von mehr als 50%, vorzugsweise über 70% aufweisen.

13. Verfahren zur Herstellung der granulierten Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Spritzpulver herstellt, das die im jeweiligen Anspruch definierten Komponenten enthält, daß man dann dieses Spritzpulver durch direkte Zugabe von flüssigem Wasser (1 bis 20% Wasser, vorzugsweise 10 bis 18% Wasser, bezogen auf das Trockengewicht) anfeuchtet, darauf dieses feuchte Pulver mit der Konsistenz einer Paste durch ein Gitter oder eine perforierte Platte so extrudiert, daß man zahlreiche längliche Zylinder erhält, die man der Länge nach bricht, so daß man zahlreiche kurze Zylinder erhält, die dann bei beispielsweise mehr als 80°C, vorzugsweise bei 100°C, in belüfteter Atmosphäre getrocknet werden.

14. Verfahren zur Herstellung der granulierten Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Spritzpulver herstellt, das die im jeweiligen Anspruch definierten Komponenten enthält, darauf dieses Spritzpulver durch Versprühen von Wasser (5 bis 35% Wasser, vorzugsweise 20 bis 30% Wasser, bezogen auf das Trockengewicht) in einem mit dem Spritzpulver gebildeten Fließbett bzw. einer Wirbelschicht besprüht und darauf diese feuchten Körner trocknet.

15. Verfahren zur Herstellung der granulierten Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Spritzpulver herstellt, das die im jeweiligen Anspruch definierten Komponenten enthält, darauf dieses Spritzpulver durch direktes Versprühen von flüssigem Wasser (1 bis 20% Wasser, vorzugsweise 10 bis 18% Wasser, bezogen auf das Trockengewicht) auf das auf einer geneigten und sich drehenden Platte befindlichen Spritzpulver anfeuchtet unter Bildung von feuchten Körnern in Bewegung auf der Platte, worauf man diese feuchten Körner beispielsweise bei über 80°C, vorzugsweise bei 100°C in belüfteter Atmosphäre trocknet.

16. Verfahren zur Herstellung der granulierten Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Suspensionskonzentrat herstellt ausgehend von Spritzpulver, das die im jeweiligen Anspruch definierten Komponenten enthält, durch direkte Zugabe von flüssigem Wasser (20 bis 70% Wasser, vorzugsweise 30 bis 50% Wasser, bezogen auf das Trockengewicht), darauf diese Suspension in einem Heißluft-Trockner (Zerstäuber) versprüht, um feine und trockene Körner zu erhalten durch schnelles Verdampfen des in den Tröpfchen der Suspension enthaltenen Wassers, wobei die Temperatur der Luft zum Trocknen allgemein 120 bis 300°C, vorzugsweise 150 bis 250°C, beträgt.

17. Verwendung der konzentrierten fungiziden Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12 in Form einer verdünnten Spritzbrühe zum Behandeln von Pflanzen gegen Pilzkrankheiten.

— Leerseite —